

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-223855

⑤Int.Cl.
G 01 N 27/414
27/00
27/07

識別記号

庁内整理番号

J
6843-2G
6843-2G
7363-2G
7363-2G

⑩公開 平成2年(1990)9月6日

G 01 N 27/30

301 L
U

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

④発明の名称 イオンセンサ

⑪特願 平1-44555

⑫出願 平1(1989)2月23日

⑬発明者 金子秀樹 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑭出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号

⑮代理人 弁理士 内原晋

明細書

〔従来の技術〕

発明の名称

イオンセンサ

特許請求の範囲

少なくも酵素固定化膜を備えたイオン感応性電界効果トランジスタを含むセンサチップとリード電極基板とが、これらセンサチップ及びリード電極基板各々の引出し電極同士が対向する向きで層間絶縁層で固定されると共に、前記引出し電極同士は前記層間絶縁層に設けた開口部において異方性導電樹脂で接続されていることを特徴とするイオンセンサ。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はイオン感応性電界効果トランジスタを用いたイオンセンサに関し、特にその組立構造に関するものである。

溶液中のイオン濃度を測定する方法としてガラス電極型イオンセンサは、溶液とガラス電極との電位差がイオン濃度により変化することを利用して高入力インピーダンスの電圧計で測定した電圧変化からイオン濃度を求めていた。このガラス電極型のイオンセンサに変わり、宮原裕二他により「電子通信学会技術研究会資料 C P M 8 1 - 9 3」1981年、第61頁に記載の論文「半導体技術を用いたバイオセンサ」に述べられているバイオセンサが開発されている。これは、一種のシリコン電界効果トランジスタの表面に酵素膜を固定化したイオン感応性電界効果トランジスタ（以下 I S F E T という）により、I S F E Tと溶液との間に発生する電圧をゲート電圧として作用させ、このI S F E Tを流れる電流変化からイオン濃度を検出するI S F E Tイオンセンサである。

このI S F E Tイオンセンサは応答速度が早いので溶液のイオン濃度をリアルタイムでかつ連続して測定でき、半導体集積化技術により大量生産

が容易であるため低価格性で、さらに小型なので取り扱いが容易であるなどの長所がある。

従来、本発明者等が開発して来たISFETイオンセンサの構造は、第6図に示すように、例えばSOS(シリコン・オン・サファイア)基板を用いてソース、ドレイン、ゲート絶縁膜から構成され互いに独立した2個のISFETの一方のISFET21上に酵素固定化膜5と、他方のISFET22上に失活した酵素膜により参照膜6がそれぞれ固定化されたセンサチップ1をその一部が突出するように、例えばフレキシブル・プリント基板(以下、FPC基板という)で作成したリード電極基板の先端部に、例えば常温硬化型のエポキシ系の接着剤61で固定し、センサチップ1とリード電極基板7との引出し電極3、8との間をポンディングワイヤ62で接続した後、接続部周辺を例えば常温硬化型のエポキシ系の接着剤63で絶縁封止したものである。酵素固定化膜5が固定化されたISFET21は測定溶液のイオン濃度を検出し、参照膜6が固定化されたISFET

T22は測定溶液と反応しないが、二つのISFETの出力差を測定することで温度変化などによるドリフタが相殺され安定な測定が可能となっている。

[発明が解決しようとする課題]

上述したような従来のISFETイオンセンサは、溶液中で使用されるため、耐水性に優れた絶縁封止が要求される。従って、この組立に当たっては特にセンサチップとリード電極基板の引出し電極との接続部周辺の絶縁封止が重要であり、さらには既に酵素膜が付いているものを扱うので接着剤や絶縁封止材料の選定およびその作業条件が限定される。一般に、酵素膜は温度に対して鋭敏で、例えば60℃の温度に10分程度さらすとその機能を失ってしまうので、従来、接着剤や絶縁封止材料には常温で硬化するエポキシ系の接着剤が用いられている。このため、接着力が十分でなく溶液中に漏れが発生して動作しないとか、このような接着剤は粘度が高く封止作業時にポンディングワイヤが変形してワイヤの断線とかワイヤ間

短絡が発生し不良になる欠点があった。

本発明の目的は、このような問題を解決し、絶縁封止性に優れるとともに組立ての作業性に優れ製造コストが安価なイオンセンサを提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明によるイオンセンサの構成は、少なくも酵素固定化膜を備えたイオン感応性電界効果トランジスタを含むセンサチップとリード電極基板とが、これらセンサチップ及びリード電極基板各々の引出し電極同士が対向する向きで層間絶縁層で固定されると共に、前記引出し電極同士は前記層間絶縁層に設けた開口部において異方性導電樹脂で接続されていることを特徴とする。

[作用]

本発明の構成をとることにより、センサチップとリード電極基板との電気的接続部周辺は層間絶縁層によって完全に取り囲まれて良好な絶縁封止が達成される。また、その製造にあっては層間絶縁層の形成は酵素固定化膜の固定化と切り離して

行うことができるため、温度制限がないので絶縁性と密着性に優れた絶縁材料を選択して使用ができる。さらに、センサチップとリード電極基板の各々の層間絶縁膜同士と、電気的接続を行う異方性導電樹脂を超音波溶接により全て同時に行うことができるので組立工程が簡略化され低コストが達成される。この超音波溶接は、数ミリ秒の短時間で行えるので、溶接時の温度上昇による酵素膜の劣化などへの影響は無い。

[実施例]

以下、この発明を図面に基づいて説明する。

第1図は本発明のイオンセンサの一実施例を説明する模式的斜視図である。図において、1はセンサチップでSOS基板を用いてソース電極、ドレイン電極、ゲート絶縁膜(図示していない)から成る2個のISFET2のソース、ドレイン両電極から引き出された複数の引き出し電極3及びその先端部以外を覆う絶縁保護膜4が半導体集積化技術により形成されている。2個のISFET2の一方のISFET21には酵素固定化膜5

が、他方の ISFET 2 2 には失活した酵素膜による参照膜 6 が形成されている。7 は例えば FPC 基板で作成されたリード電極基板で、ISFET の引出し電極 3 に一対一に対応した複数の引出し電極 8 を有し、その先端部を除く表面はポリイミドフィルムによる絶縁膜 9 で被覆され、図示していないがリード電極基板 7 を延長した先端はカードコネクタ状に加工されている。このセンサチップ 1 とリード電極基板 7 にはその先端部分の複数の引き出し電極 3, 8 を囲むように、開口部 1 1 を有した例えばポリイミド樹脂から成る層間絶縁層 1 0 が設けられている。この開口部 1 1 は例えば N i 粒子を含有する異方性導電樹脂 1 2 が埋め込まれ、複数の引出し電極 3, 8 との間を電気的に接続している。

第 2 図から第 5 図は、第 1 図の実施例の製造方法を説明するための斜視図である。

第 2 図は第一の工程において ISFET が形成されたウェハに層間絶縁層を形成した状態を示す斜視図である。ISFET は、例えば厚さ 3 5

ーンを設けて通常行われるドライエッティング法によって開口部 1 1 を形成する。

第 3 図は第二の工程において、第一の工程が完了したウェハ内の各 ISFET に酵素固定化膜 5 と参照膜 6 を形成した状態を示す。ここでは酵素と架橋剤を含む蛋白質溶液の一例として尿素を検出する場合について説明する。まず、スピン塗布によりフォトレジスト（例えばシブレー社 AZ 1 4 5 0 J）を塗布し 6 0 ℃で乾燥した後、フォトマスクを用い露光、現像して参照膜が設けられる ISFET 部のフォトレジストを除去する。次に、酵素を含まない 1 5 % 牛血清アルブミンを含む 0. 2 モル、PH 8. 5 のトリス－塩酸緩衝液 2 5 0 μl に、同じ緩衝液で調整した 1 0 0 mg / d l のウレアーゼ（ベーリンガー・マンハイム社製、約 5 0 U / mg）溶液 2 5 0 μl を加え、0. 7 5 % グルタルアルデヒド水溶液 5 0 0 μl とを攪拌混合した溶液をスピン塗布し、室温に 3 0 分放置して乾燥した後、ウェハをアセトン溶液に浸してフォトレジスト膜を溶解し、フォトレジスト上に塗布されていた固定化膜を除去することで酵素膜を固定化した ISFET が形成される。

0 μm のサファイア上にノンドープのシリコンが 0. 6 μm の厚さにエビタキシャル成長された直径 2 インチの SOS 基板 2 0 に半導体集積化技術を用いて、エッティングで島状シリコン層を形成し、イオン注入法でホールをドープして p 層、さらにリンをドープして n⁺ のソース領域とドレイン領域を作り、次に熱酸化で厚さ 1 0 0 0 Å の酸化シリコン層を形成し、その後表面全体に CVD 法で窒化シリコン層を約 1 0 0 0 Å の厚さに形成したものである。この ISFET 2 のソース領域とドレイン領域からは例えばアルミニウムを蒸着しフォトエッティングすることで形成した引出し電極 3 が引出されている。

このような複数の ISFET が形成されたウェハに対して、まず絶縁樹脂（例えばデュポン社製 P I 2 5 5 5 ポリイミド樹脂）をスピン塗布によってウェハ全面に塗布し、1 5 0 ℃で 3 0 分間アリベークして厚み約 1 0 μm の層間絶縁層 1 0 を形成し、さらに層間絶縁膜の前記引き出し電極に対応した一部に、フォトレジストにより開口バタ

T 部のフォトレジストを除去し、1 5 % 牛血清アルブミンを含む 0. 2 モル、PH 8. 5 のトリス－塩酸緩衝液 2 5 0 μl に、同じ緩衝液で調整した 1 0 0 mg / d l のウレアーゼ（ベーリンガー・マンハイム社製、約 5 0 U / mg）溶液 2 5 0 μl を加え、0. 7 5 % グルタルアルデヒド水溶液 5 0 0 μl とを攪拌混合した溶液をスピン塗布し、室温に 3 0 分放置して乾燥した後、ウェハをアセトン溶液に浸してフォトレジスト膜を溶解し、フォトレジスト上に塗布されていた固定化膜を除去することで酵素膜を固定化した ISFET が形成される。

本実施例では尿素を検出する場合で例示したが、この他同様の方法で種々の酵素固定化膜を用いることが可能である。酵素固定化膜は、本実施例の場合窒化シリコン膜への密着性も良好であったが、さらに密着性を向上させるために酵素固定化膜の塗布の前にアライマー処理を行うことも可能である。前述の工程が終了したウェハをダイシングソーにより切断しスクライプすることでシン

グルチップ化されたセンサチップ1が得られる。本実施例で得られたチップサイズは幅0.6mm、長さ4mmである。

第4図は第三の工程によって作成されたリード電極基板を示す図である。例えばポリイミド樹脂をベースとしたFPC基板を用い所定の引出し電極8とその先端部を除いた部分への絶縁膜9があらかじめ加工されたリード電極基板7に、絶縁樹脂（例えば、デュポン社製PI2555ポリイミド樹脂）をスピンドルによってリード電極基板全面に塗布し、150°Cで30分間アリベークして厚み約10μmの層間絶縁層10を形成し、さらに層間絶縁膜の引出し電極8に対応した一部に、フォトレジストにより開口パターンを設けて通常行われるドライエッチング法によって開口部11を形成する。この工程は、リード電極基板1個についても加工可能であるが、量産性や仕上がりの均一性のためにはその複数個を含むシート上で上記加工を行い、その完了後に個々にカッティングして個別化する方が具合が良い。第5図は第四

の工程を示すための図で、各々層間絶縁膜と開口部11を形成したセンサチップ1とリード電極基板7とを超音波溶接する状態を示したものである。図のように、センサチップ1とリード電極基板7の各々の開口部11を互いに向合うように重合させ、センサチップ1が下になるように金属属性の載置台50に置き、開口部より若干小さい異方性導電樹脂12を開口部11に入れ、上方から超音波ホーン51を圧接しながら超音波発振器52を作動させてセンサチップ1とリード電極基板7のおのおのの層間絶縁膜10と引出し電極3、8同士を異方性導電樹脂12を介して溶接する。

本実施例において、超音波発振器52として発振周波数28KHz、出力150Wのものを用い、超音波ホーン51を押し付けながら振幅10μmの横振動を1秒間付与することで行った。

以上のようにして組立てたイオンセンサを0.9%塩化ナトリウム水溶液に入れリード電極基板の引出し電極と水溶液間の漏れ電流を調べたところ機能上問題となる漏れは発見できなかった。

〔発明の効果〕

以上詳述したように本発明によるイオンセンサは、センサチップとリード電極基板との電気的接続部周辺が絶縁性に優れた材料を用いた層間絶縁層により取囲まれて完全な絶縁封止が行われ、しかも絶縁封止と異方性導電樹脂による電気的接続を超音波溶接により同時にしかも短時間で組立てられるので、低製造コストを実現することが可能となった。

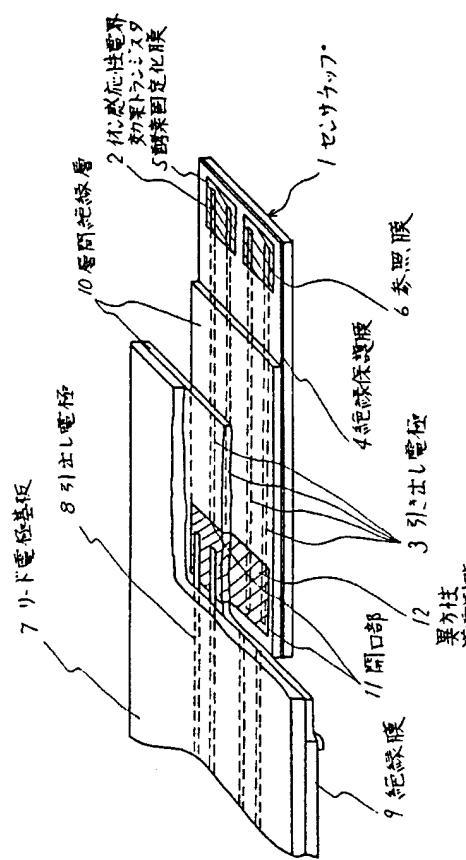
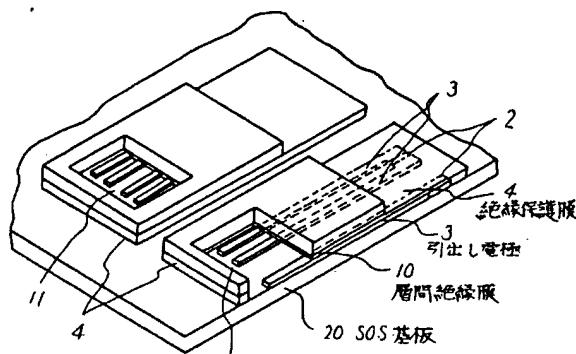
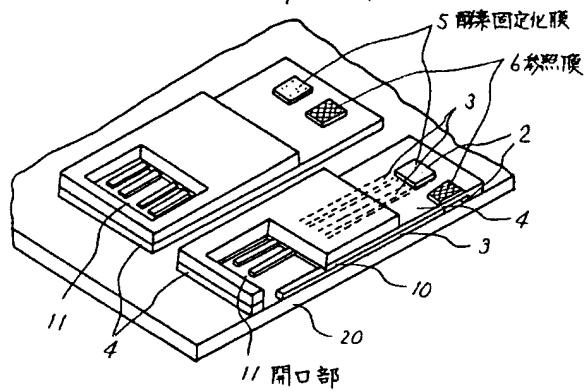
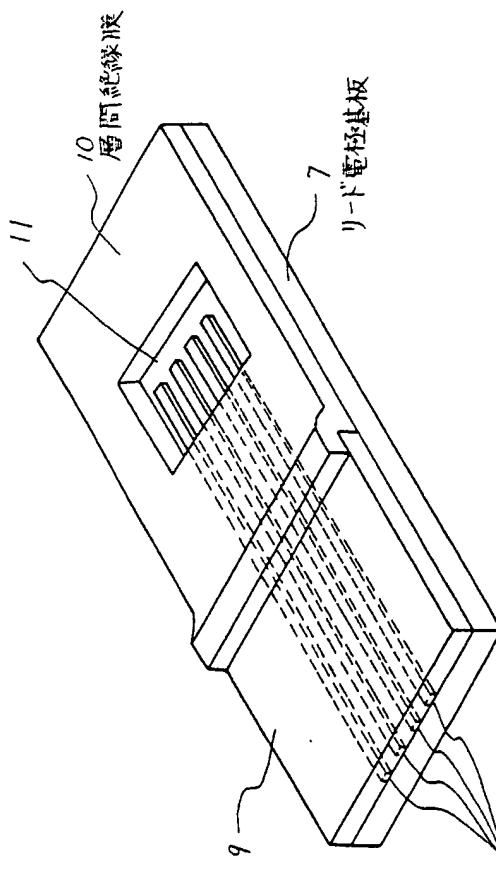
図面の簡単な説明

第1図は本発明によるイオンセンサの一実施例を示す模式的斜視図、第2図～第5図は本実施例のイオンセンサの製造工程を工程順に説明する模式的斜視図、第6図は従来のイオンセンサの構造の一例を示す模式的斜視図である。

1…センサチップ、2、21、22…イオン感応性電界効果トランジスタ、3、8…引出し電極、4…絶縁保護膜、5…酵素固定化膜、6…参照膜、7…リード電極基板、9…絶縁膜、10…

層間絶縁膜、11…開口部、12…異方性導電樹脂、50…載置台、51…超音波ホーン、52…超音波発振器、61、63…接着剤、62…ボンディングワイヤ。

代理人 弁理士 内原晋

裏方は
累積電荷層。11 開口部
第2図11 開口部
第3図

8 引出し電極

